

Rec'd PCT/PTO 27 DEC 2004

PCT/JP 03/08339

01.07.03

XY

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 15 AUG 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月 2日
Date of Application:

出願番号 特願 2002-193666
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP 2002-193666]

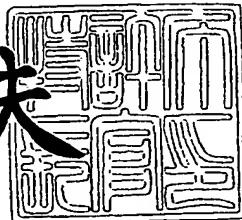
出願人 三井金属鉱業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2003-306099

【書類名】 特許願
【整理番号】 P02194-010
【提出日】 平成14年 7月 2日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市1333の2 三井金属鉱業株式会社
触媒事業部内
【氏名】 藤井 純
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市1333の2 三井金属鉱業株式会社
触媒事業部内
【氏名】 鈴木 一功
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市1333の2 三井金属鉱業株式会社
触媒事業部内
【氏名】 鹿野 清
【特許出願人】
【識別番号】 000006183
【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100081994
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎
【選任した代理人】
【識別番号】 100103218
【弁理士】
【氏名又は名称】 牧村 浩次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807693

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化触媒担持体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属製担体の表面に、排ガス浄化触媒と酸化ケイ素とからなる触媒層が直接形成されていることを特徴とする排ガス浄化触媒担持体。

【請求項 2】 上記触媒層における排ガス浄化触媒と酸化ケイ素との重量比が、10:90~90:10の範囲内にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の排ガス浄化触媒担持体。

【請求項 3】 上記触媒層における排ガス浄化触媒が、白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種類の貴金属と、活性アルミナとからなることを特徴とする請求項第1項記載の排ガス浄化触媒担持体。

【請求項 4】 上記金属製担体が、ステンレス板、ステンレスチューブおよびステンレス波板よりなる群から選ばれる金属板であることを特徴とする請求項第1項記載の排ガス浄化触媒担持体。

【請求項 5】 上記排ガス浄化触媒層中における貴金属と活性アルミナとの重量比が、1:1~1:35の範囲内にあることを特徴とする請求項第3項記載の排ガス浄化触媒担持体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は内燃機関から排出される排ガス用の浄化触媒が担持された触媒担持体に関する。さらに詳しくは本発明は、金属基板担体表面から触媒層が剥離しにくい排ガス用の浄化触媒担持体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

自動車などの内燃機関から排気される排ガスには、一酸化炭素、不完全燃焼炭化水素、窒素酸化物などが含有されており、環境保護上、これらの量を低減することが求められている。このような排ガスを浄化するために排ガスを触媒と接触させて上記のような異常酸化物を低減する方法が知られている。このような触媒

として、白金、パラジウム、ロジウムなどの貴金属が有効であり、このような貴金属触媒を例えばステンレスなどの担体の表面に積層させた排ガス用の触媒担持体が使用されている。

【0003】

しかしながら、このような触媒は、自動車などの内燃機関からの排気管に装着されるため、こうして装着された触媒担持体には、駆動時には常に振動が加わり担体表面に積層された触媒層が剥離しやすいという問題があり、この触媒層は短期間で剥離してこの触媒担持体の効果が損なわれやすい。

例えば、特表2001-524018号公報の請求項1には、「アルミナおよび希土類金属の酸化物から成る群から選択される少なくとも一種類の金属酸化物を含んでなる基質表面を有する金属基質、該基質表面上に支持されている外側触媒層表面を有する触媒層を少なくとも一層含んでいて、少なくとも1種の粒子上の触媒活性材料を含んで成る触媒、を含んで成る製品であって、該触媒層が少なくとも2層含みかつ該外側触媒層表面が該粒子状の触媒活性材料の凝集物を含んで成る製品。」の発明が開示されている。しかしながら、この公報に開示されている製品（触媒作用を示す金属板）においても、金属基材の表面にはアルミナあるいは希土類金属の酸化物からなる層が形成されており、この層の上にさらに触媒層が2層形成されている。そして、このような触媒作用を示す金属板においても触媒層に振動などがかかりつづけると触媒層が剥離するという問題がある。

【0004】

【発明の目的】

本発明は、自動車などの内燃機関からの排出ガスを浄化する触媒担持体を提供することを目的としている。

さらに、本発明は、自動車などの内燃機関からの排出ガスを浄化する触媒担持体であって、触媒担持体から触媒層が剥離しにくいにも拘わらず、触媒効果の減失が少ない提供することを目的としている。

【0005】

【発明の概要】

本発明の排ガス浄化触媒担持体は、金属製担体の表面に、排ガス浄化触媒と酸

化ケイ素とからなる触媒層が直接形成されていることを特徴としている。

すなわち、本発明の排ガス浄化触媒担持体は、触媒層に酸化ケイ素を含有させるものである。この酸化ケイ素は、直接的には排ガス浄化触媒とはなり得ないものであるが、触媒層に配合することによってバインダー作用が発現する。従って、本発明では、この酸化ケイ素を触媒層に配合することにより、触媒層と金属製担体との接合性を向上させて、金属製担体に直接触媒層を配置することを可能にしている。

【0006】

しかも、このように排ガスに対する直接的な触媒作用は有してはいないが、バインダー作用が発現する程度に触媒層に配合しても、この酸化ケイ素を含有する触媒層の触媒活性は殆ど低下しない。

そして、触媒層に酸化ケイ素を配合することによって、触媒層を金属製担体の表面に直接、すなわち耐熱性無機酸化物層などを介在させることなく、形成することができ、こうして金属製担体表面に直接触媒層を形成してもその触媒活性が低下することなく、しかもこの触媒層は、長期間剥離することなく、金属製担体の表面に安定に存在することから、本発明の排ガス浄化触媒担持体は長期間安定に機能する。

【0007】

【発明の詳細な説明】

次に本発明の排ガス浄化触媒担持体について具体的に説明する。

図1は、本発明の排ガス浄化触媒担持体の断面の一例を示すものであり、図2は従来の排ガス浄化触媒担持体の断面の例を示すものである。なお、本発明において、共通する部材には、でき得る限り共通の付番を附してある。

【0008】

本発明の排ガス浄化触媒担持体10は、金属製担体12とこの表面に直接積層された触媒層16からなり、金属製担体12とこの表面に直接積層された触媒層16との間に、従来の排ガス浄化触媒担持体10に見られるような中間層14は形成されていない。

本発明において、排ガス浄化触媒担持体10を形成する金属担体12としては

、内燃機関から排出される排ガスによって、熱的および化学的に侵されにくい金属を使用することができる。このような金属の例としては、ステンレス鋼、ニッケルおよびチタンを挙げることができ、これらの中でも耐熱性ステンレス鋼が好ましい。この金属担体12の形状に特に制限はなく、板状、チューブ状、ハニカム形状など、種々の形状を採用することができる。特に本発明では、耐熱ステンレス製パンチングチューブを用いることが好ましい。この耐熱ステンレス製パンチングチューブは、耐熱性に優れていると共に、パンチングにより多数の通穴が形成されているために、排ガスと触媒との接触面積が大きくなり、非常に優れた排ガス浄化性能を示す。しかも、通穴が形成されているために、内燃機関からの排気管内にこのパンチングチューブ型の触媒を配置しても、排ガスに対する圧力抵抗が小さく、内燃機関への負荷が小さい。

【0009】

本発明の排ガス浄化触媒担持体では、上記のような金属製担体の表面に、触媒層が直接形成されている。

ここで触媒層は、排ガス浄化触媒と酸化ケイ素とから形成されている。

この排ガス浄化触媒は、貴金属と活性アルミナからなる。ここで排ガス触媒として使用される貴金属としては、白金、パラジウムおよびロジウムを挙げることができ、これらは単独あるいは組み合わせて使用することができる。特に、本発明では、上記貴金属を2種以上を組み合わせて使用することが好ましい。例えば、白金とロジウム、白金とパラジウム、パラジウムとロジウムなどの組み合わせが好ましい。例えば白金とロジウムとを組み合わせて使用する場合、白金／ロジウムとの混合比は、重量比で通常は20/1～1/1に比率、好ましくは10/1～1/1に比率で使用する。このような比率で白金とロジウムとを使用することにより、排ガス触媒浄化効果が良好になる。

【0010】

本発明の触媒担持体における触媒層には、上記のような貴金属と共に、活性アルミナが含有されている。この活性アルミナは通常は0.1～200μm、好ましくは5～150μmの平均粒子径を有する粒子状であり、この活性アルミナの比表面積は、通常は、100m²/g以上、好ましくは150m²/g以上の多孔質体で

ある。上記のような貴金属は、この粒状の活性アルミナの表面に担持された状態で、金属担体12の表面に保持されている。このように活性アルミナの表面に担持された貴金属は排ガスに対する接触面積が大きくなり、排ガス浄化触媒として高い活性を示す。なお、この排ガス浄化触媒中における貴金属と活性アルミナとの重量比は、通常は1:1~1:35の範囲内にある。

【0011】

本発明の排ガス浄化触媒担持体10においては上記のような触媒層16は、金属担体12の表面に直接形成されている。すなわち、従来の排ガス浄化触媒担持体10では、図2に示すように、金属担体12に対して上記のような触媒層16の被着性が良好ではないため、金属担体12と触媒層16との間に両者の間に二酸化ケイ素などからなる中間層14を形成し、金属担体12と触媒層16との密着性を改善していた。しかしながら、このような中間層14は、触媒層16の形成工程とは別の工程で形成しなければならず、その製造工程が煩雑であると共に、このような中間層14を形成したとしても、触媒層16が充分な強度で金属担体12に被着していたとは言い難く、内燃機関の駆動などによって生ずる衝撃がこの排ガス浄化触媒担持体にかかり続けると、触媒層16が剥離する。

【0012】

本発明では、上記のような触媒層16に、二酸化ケイ素を配合することにより、この二酸化ケイ素が触媒層16を金属担体12に安定に密着させるための良好なバインダーとなるとの知見を得た。しかしながら、この二酸化ケイ素は、排ガスの浄化触媒としては作用しないことから、触媒層16中における二酸化ケイ素の量は、貴金属および活性アルミナからなる排ガス浄化触媒の触媒作用を低減させることなく、かつこの触媒層16の金属担体12に対する接着性が充分に発現する範囲内の値に設定することが必要である。

そして、本発明の排ガス浄化用触媒においては、排ガス浄化触媒層中における排ガス浄化触媒と酸化ケイ素とを、重量比で、通常は10:90~90:10、好ましくは10:90~40:60の範囲内、特に好ましくは、20:80~40:60の範囲内、さらに好ましくは、20:80~30:70の範囲内の値に設定する。このような値に酸化ケイ素の量を設定することにより、この触媒層の

触媒活性を実質的に低下させることなく、この触媒層の金属担体に対する密着性を著しく向上させることができる。なお、ここで排ガス浄化触媒は、上述の貴金属と活性アルミナとの合計の量である。

【0013】

このような組成の触媒層は、種々の方法により形成することが可能である。たとえば、金属担体12の表面に上記触媒層の組成を有する溶射する方法、また、CVDなどにより金属担体12表面の触媒層を蒸着させる方法により金属担体12表面に触媒層16を直接形成することができる。さらに、上記の触媒層16を形成する成分を、溶媒に溶解もしくは微細に分散させた溶液または分散液を調製し、この溶液または分散液に金属担体12を浸漬して、金属担体12表面に触媒層16形成成分を析出させ、次いで、触媒層形成成分が析出した金属担体を加熱して触媒層の形成成分を焼結する方法により触媒層を形成することができる。

【0014】

このように溶液あるいは分散液から触媒層形成成分を析出させた後、焼成することによって形成された触媒層は、金属担体表面に対する密着性が良好であるとともに、触媒層が焼成により多孔質化するために、その比表面積が大きくなり、良好な触媒活性を示し、さらに、この触媒層を形成する成分が触媒層内に均一に分散した均一性の高い触媒層を形成することができる。

【0015】

この方法において、触媒層形成成分が溶解もしくは分散した溶液もしくは分散液としては、これらの成分を含有する硝酸溶液、塩酸溶液などが使用される。上記の触媒層形成成分は、溶液もしくは分散液のpH値の変化、加熱などにより溶液もしくは分散液の状態を変えることにより、金属担体表面に析出させることができる。たとえば、触媒層形成成分が溶解した硝酸溶液中に金属担体を浸漬し、この硝酸溶液の温度を通常は常温（通常は25℃）～50℃、好ましくは30～40℃に加熱することにより、触媒成分が金属担体表面に析出する。そして、このような条件で通常は1～24時間、好ましくは5～10時間析出を続けることにより、必要な厚さの触媒層形成成分を析出させることができる。

【0016】

こうして触媒層形成成分が析出した金属担体を次いで焼成する。この焼成温度は、通常300～600℃、好ましくは300～500℃であり、このような温度における焼成時間は通常は1～4時間、好ましくは2～3時間である。このように焼成することにより、触媒層に含有される揮発性成分は除去され、貴金属およびアルミナには触媒活性が付与される。さらに二酸化ケイ素は、バインダーとして金属担体と触媒層とを一体化する。

【0017】

なお、このようにして形成された触媒層の平均厚さは、通常は5～100μm、好ましくは10～40μmの範囲内にある。

このようにして形成された本発明の排ガス浄化触媒担持体は、中間層を介して金属製担体表面に形成された触媒層を有する従来の排ガス浄化触媒担持体と同等もしくはそれ以上の高い触媒活性を示す。他方、こうして形成された触媒層は従来の方法で形成された中間層を有する排ガス浄化触媒担持体における触媒層と比較すると、非常に強固に金属担体に密着しており、この排ガス浄化触媒担持体に著音波を照射して、触媒層の剥離率を測定すると、同一条件で超音波を照射した従来の排ガス浄化触媒担持体における触媒層の剥離面積に対して、剥離する触媒層の剥離面積は1/5～1/10に低減される。しかも、本発明の排ガス浄化触媒担持体は、内燃機関の排ガス排出管に取り付けた場合においても、従来の排ガス浄化触媒担持体よりも長期間安定に使用することができる。

【0018】

【発明の効果】

本発明の排ガス浄化触媒担持体は、金属製担体表面に、中間層を介することなく触媒層が直接形成されており、この触媒層は、金属製担体表面に非常に強固に密着しており、振動などにより剥離しにくい。しかも、このような触媒層の排ガス浄化触媒としての触媒活性は、中間層を介して金属製担体に形成された触媒層と同等もしくはそれ以上である。

【0019】

そして、本発明の排ガス浄化触媒担持体は、上述のような層構成を有しており、製造工程を簡略化することができる。

【0020】

【実施例】

以下に、本発明の実施例および比較例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0021】

【実施例1】

金属性担体として、厚さ1mmの耐熱性ステンレスチューブ（直径：30mm、長さ100mm）に直径2.0mmの通穴を3.5mmピッチで形成したパンチングチューブを用意した。

このパンチングチューブを、アルミナ（Al₂O₃）：二酸化ケイ素（SiO₂）を30：70の比率で含有するスラリーに浸漬し、引き上げて焼成後、このパンチングチューブを、白金：ロジウムを5：1の比率で含有する硝酸溶液に浸漬して、この溶液を40℃に加熱し、アルミナ／二酸化ケイ素中に16時間かけて白金、ロジウムを均一に分布するように含浸させた。

【0022】

次いで、このパンチングチューブを溶液から取り出し、加熱炉で500℃の温度で、2時間焼成して排ガス浄化触媒担持体を調製した。

得られた排ガス浄化触媒担持体には、白金とロジウムとが金属換算重量で5：1の比率で含有されており、また、（白金+ロジウム）と活性アルミナとは金属換算重量で1：6の比率で含有されていた。

【0023】

さらに、排ガス浄化触媒担持体の触媒層における排ガス浄化触媒と酸化ケイ素との比率は、重量比で35：70であった。

また、この排ガス浄化触媒担持体における貴金属（白金+ロジウム）の量は、5g/m²であった。また、この層中に含有される活性アルミナの比表面積は160m²/gであった。

【0024】

【比較例1】

実施例1において、パンチングチューブとして、表面に厚さ30μmの（主成

分；二酸化ケイ素）を形成し、この下地層の上に二酸化ケイ素を含有しない触媒層を形成した以外は同様にして排ガス浄化触媒担持体を調製した。

得られた排ガス浄化触媒担持体には、白金とロジウムとが金属換算重量で5:1の比率で含有されており、また、（白金+ロジウム）と活性アルミナとは金属換算重量で1:6の比率で含有されていた。

【0025】

さらに、排ガス浄化触媒担持体の触媒層には酸化ケイ素は含有されていない。

また、この排ガス浄化触媒担持体における貴金属（白金+ロジウム）の量は、5 g/m²であった。また、この層中に含有される活性アルミナの比表面積は160 m²/g であった。

【0026】

【評価試験】

上記実施例1および比較例1で製造した排ガス浄化触媒担持体において900°Cの内燃機関排ガスを用いて、耐久試験運転（20時間）後、CO、HC、NOXの50%浄化温度を測定した結果、実施例1で製造した排ガス浄化触媒担持体におけるCO、HC、NOXの50%浄化温度は、それぞれ280°C、374°C、370°Cであり、比較例1で製造した排ガス浄化触媒担持体におけるCO、HC、NOXの50%浄化温度は、それぞれ284°C、380°C、374°Cであった。

【0027】

また、同様に内燃機関排ガスを用いてCO、HC、NOXの400°Cにおける浄化率を測定したところ、実施例1で製造した排ガス浄化触媒担持体におけるCO、HC、NOXの400°C浄化率は、それぞれ50.0%、52.0%、54.5%であり、比較例1で製造した排ガス浄化触媒担持体におけるCO、HC、NOXの400°C浄化率は、それぞれ47.0%、51.1%、54.5%であった。

【0028】

これらの値を比較から明らかなように、実施例1および比較例1で製造した排ガス浄化触媒担持体の触媒としての作用効果はほぼ同等である。

次いで、実施例1および比較例1で製造した排ガス浄化触媒担持体に38kHzの超音波（出力150W）を15分間かけて、剥離した触媒層の重量を求めた。

その結果、実施例1で製造した排ガス浄化触媒担持体では、剥離重量~~は~~は、50重量%であったのに対して、比較例1で製造した排ガス浄化触媒担持体では、剥離率（重量）は37.5重量%に達した。

【0029】

上記の結果から明らかなように本発明の排ガス浄化触媒担持体は、従来の中間層を有する排ガス浄化触媒担持体と比較すると、外部からの振動により剥離する触媒層の量が1/7程度に低減することが確認された。

結果をまとめて表1に示す。

【0030】

【実施例2および3】

実施例1において、パンチングチューブに形成した触媒層中における排ガス浄化触媒と酸化ケイ素との量比を、排ガス浄化触媒：二酸化ケイ素(SiO₂) = 25:80（実施例2）、= 45:60（実施例3）に変えた以外は同様にして触媒層を形成した。

【0031】

得られた排ガス浄化触媒担持体について、上記と同様にして400°C浄化率および50%浄化温度を測定すると共に、上記と同様にして超音波をかけて剥離した触媒層の重量を求めた。

結果を表1にまとめて記載する。

【0032】

【表1】

	中間層 なし	触媒層中における重量比 排ガス淨化触媒/酸化ケイ素	触媒層中の Pt/Rh 重量比	Pt/Rh 携持量 (g/m ²)	触媒中の Al ₂ O ₃ 量 (g/m ²)	触媒層中の (Pt+Rh)/Al ₂ O ₃ 重量比
実施例1	なし	35/70	5/1	5	30	1/6
実施例2	なし	25/80	5/1	5	20	1/4
実施例3	なし	45/60	5/1	5	40	1/8
比較例1	あり	35/70 ⁽¹⁾	5/1	5	30	1/6

註) *1)排ガス淨化触媒の重量/中間層の重量である。

表1(続き)

	50%淨化温度(°C)			400°C淨化率(%)			剥離率 (重量%)
	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x	
実施例1	280	374	370	50.0	52.0	54.5	5.0
実施例2	283	376	369	51.0	51.0	55.3	3.2
実施例3	277	374	365	53.2	55.0	56.0	6.5
比較例1	284	380	374	47.0	51.1	54.5	37.5

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の排ガス淨化触媒担持体の断面の一例を示す断面図で

ある。

【図2】図2は、従来の排ガス浄化触媒担体の断面の例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 0 ……排ガス浄化触媒担体

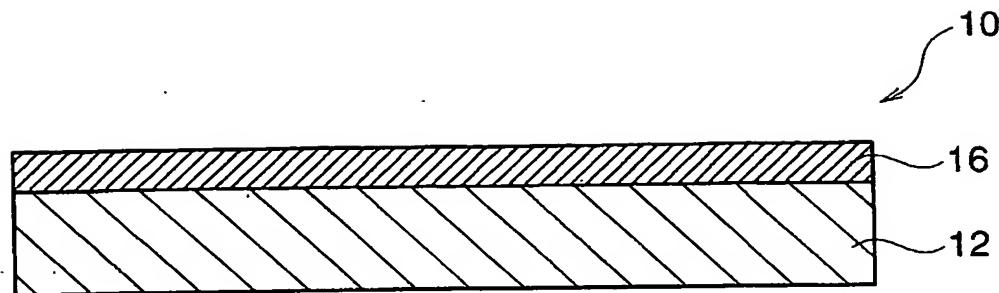
1 2 ……金属製基材

1 4 ……中間層

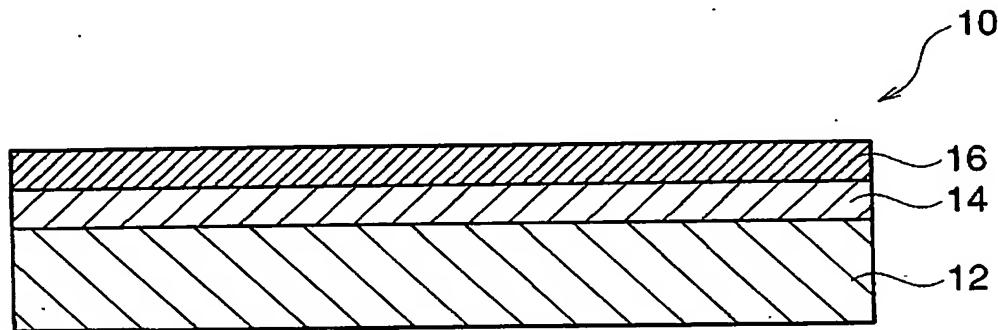
1 6 ……触媒層

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【解決手段】 本発明の排ガス浄化触媒担持体は、金属製担体の表面に、排ガス浄化触媒と酸化ケイ素とからなる触媒層が直接形成されていることを特徴としている。

【効果】 本発明の排ガス浄化触媒によれば、触媒層に酸化ケイ素を配合することにより、触媒層の金属製担体表面への密着性がよく、例えば内燃機関の排ガスの浄化触媒として使用する際に生ずる振動によっても触媒層が金属製担体から剥離しにくくなる。

【選択図】図1

特願 002-193666

出願人履歴情報

識別番号

[000006183]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
氏 名 三井金属鉱業株式会社

2. 変更年月日 1999年 1月12日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都品川区大崎1丁目11番1号
氏 名 三井金属鉱業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.